

سنتز بایندر پر انرژی BAMO - THF

محمود آقازیارتی^{1*}، فرشاد فتوحی فر²، علی اصغر حاج محمدی³

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: 89/10/29، تاریخ پذیرش: 90/3/12)

چکیده

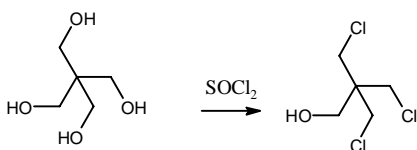
در این تحقیق، کوپلیمر BAMO-THF که یک بایندر پراثرژی بسیار مناسب در حوزه پیشرانه های جامد می باشد، سنتز گردید. برای این منظور ابتدا مونومر پراثرژی ۳ و ۳- بیس آزید و متیل اکستان (BAMO) طی سه مرحله از پنتا اریتریتول بعنوان ماده اولیه تولید شد. سپس کوپلیمر BAMO-THF با استفاده از مونومرهای BAMO و THF توسط پلیمریزاسیون کاتیونی و در حضور آغازگر ۴،۱ بوتان دی ال و کاتالیست بور تری فلئووراید اتری حاصل شد. از آنالیزهای $^{13}C-NMR$ ، ^1H-NMR ، FT-IR، GPC و CHN برای تعیین خواص مواد واسطه و محصول نهایی استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که مواد واسطه و همچنین کوپلیمر BAMO-THF با موفقیت و با خلوص بالا تولید شده اند. همچنین واکنش پذیری مونومر BAMO و THF مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: کوپلیمر BAMO-THF، بایندر پراثرژی، پلیمریزاسیون کاتیونی، پنتا اریتریتول.

۱- مقدمه

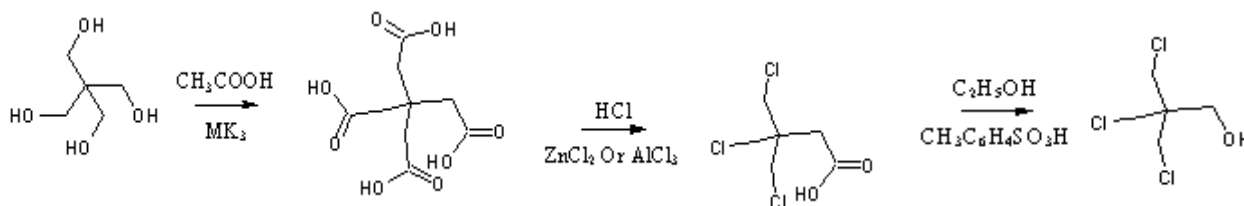
تهیه کوپلیمر BAMO-THF با ساختار قطعات نرم-سخت می باشد. بدین ترتیب با کاهش میزان بلورینگی پلیمر، دمای ذوب و دمای انتقال شیشه این پلیمر کاهش می یابد. به عبارتی با اصلاح ذاتی زنجیرهای پلیمری، فرایندپذیری آن در تهیه آمیزه های پیشران جامد کاملاً بهبود می یابد. این بایندر پراثرژی علاوه بر محتوای انرژی بالا، از ویژگی های مطلوب دیگری نظیر امکان تنظیم متوسط جرم مولکولی، چندانگی توزیع جرم مولکولی پائین و همچنین ظرفیت بالای حمل اجزاء جامد برخوردار است [۶ و ۷].

اولین مرحله جهت رسیدن به مونومر BAMO سنتز پنتا اریتریتول تری کلراید^۵ می باشد. برای سنتز پنتا اریتریتول تری کلراید دو روش ذیل گزارش شده است [۸-۱۱]:



در سال های اخیر به منظور جایگزین کردن بایندهای خنثی توسط بایندهای پراثرژی در پیشرانه های جامد و مواد منفجره، تحقیقات متعددی صورت گرفته است. استفاده از بایندهای پر انرژی علاوه بر افزایش محتوای انرژی پیشرانه ضریب ایمنی را در فرایند تولید و نگهداری پیشرانه افزایش می دهد [۱]. بایندر $Poly\ BAMO$ از جمله بایندهای انرژی زایی است که به دلیل انرژی بالای آن مورد توجه بوده است [۲-۵]. با این حال بالا بودن نقطه ذوب این بایندر ($80^\circ C$)، به کارگیری آن را در آمیزه سازی پیشرانه های جامد با مشکلاتی مواجه می نماید. بر این اساس تلاش هایی برای اصلاح نقطه ذوب و دمای انتقال شیشه ای این پلیمر صورت گرفته است. یکی از مناسب ترین گزینه ها برای بهبود خواصی نظیر کاهش نقطه ذوب و دمای انتقال شیشه بایندر $Poly\ BAMO$ ، به کارگیری مونومرهایی نظیر THF در ساختار پلیمر و

* E-mail: maziarati@mut.ac.ir
4-3,3-Bis-azido Methyl Oxetane
5- Pentaerythritol Trichloride



بوتان دی ال ، آغازگر واکنش پلیمریزاسیون، فعال شده و با گسست حلقه مولکل THF اولیگومرهای حاوی این مونومر بصورت A-A-A گسترش می‌یابند. با افزودن مونومر BAMO به محیط، از هر دوسوی اولیگومرها A-A-A، مولکولهای BAMO وارد زنجیر پلیمری شده و در نتیجه پلیمر با ساختار قطعات نرم- سخت B-B-B-A-A-B-B-B تشکیل می‌شود.

نخستین گام برای هر گونه بررسی و مطالعه تجربی پیرامون پیشراندهای جامد بر پایه بایندر پر انژری BAMO-THF دسترسی به این نوع بایندر می‌باشد. پژوهش حاضر با هدف در دسترس قرار دادن این بایندر برای پروژه‌های تحقیقاتی به انجام رسید. طی این کار پژوهشی مونومر پر انژری BAMO و مواد حدواسط سنتز و خالص‌سازی شدند، همچنین کوپلیمر BAMO-THF با نسبت های مختلفی از مونومرهای BAMO و THF برای اولین بار در داخل کشور تهیه گردید.

۲- بخش تجربی

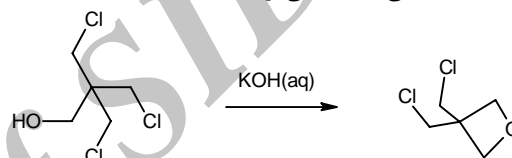
کلیه واکنشگرها با خلوص سنتزی از محصولات شرکت مرک تهیه شدند. برای شناسایی مواد از دستگاه اسپکترومتر GPC PERKIN-ELMER SERIES 10 و دستگاه اسپکتروسکوپی ${}^1\text{H-NMR}$ Bruker DRX 500MHz استفاده گردید.

۲-۱- سنتز پنتا اریتریتول تری کلراید

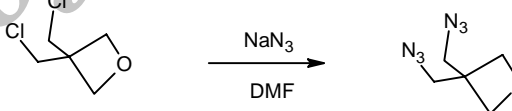
در یک بالن سه دهانه به حجم ۲۵۰ سانتیمتر مکعب مقدار ۲۸ گرم پنتا اریتریتول و ۴۹ گرم پیریدین افزوده شد. بدلیل گرمازا بودن واکنش از حمام یخ - نمک برای کنترل دمای واکنش استفاده گردید. مقدار ۷۳ گرم تیونیل کلراید توسط قیف افزایشده بتدریج به ظرف واکنش اضافه شد. در طی واکنش گاز SO_2 به درون تله آبی هدایت می‌گردید. پس از اتمام افزایش تیونیل کلراید دمای ظرف واکنش بوسیله حمام روغن تا ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد بالا برده شد. نقطه پایانی واکنش توقف آزاد سازی گاز در تله آبی

روش دوم مراحل طولانی‌تری داشته و راندمان محصول نیز به دلیل تشکیل محصولات جانبی پایین‌تر است. به همین دلیل روش اول برای سنتز پنتا اریتریتول تری کلراید ترجیح داده می‌شود.

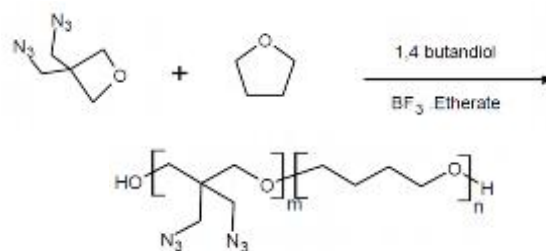
پنتا اریتریتول تری کلراید در محیط بازی طی واکنش جایگزینی نئوکلوپیلی تبدیل به حلقه اکستانی BCMO می‌گردد [۸]:



BCMO با استفاده از سدیم آزید در محیط دی متیل فرامید تبدیل به مونومر پر انژری BAMO می‌شود [۱۲]:



در مرحله پلیمریزاسیون نیز دو مونومر BAMO و THF در حضور آغازگر ۱ و بوتان دی ال و کاتالیست بورتری فلوراید اتری وارد واکنش پلیمریزاسیون کاتیونی شده و کوپلیمر BAMO-THF بعنوان محصول نهائی بدست می‌آید [۱۳-۱۵]:



در برخی از گزارشات، ابتدا پلیمر Poly BCMO تهیه شده و سپس Poly BCMO در فرایند آزیدار شدن تبدیل به Poly BAMO شده است. بدلیل کنترل بهتر جرم مولکولی و راندمان بالاتر در روش آزیدار کردن مستقیم مونومر BCMO اغلب این شیوه اخیر بکار رفته است [۱ و ۱۶].

فرآیند تولید کوپلیمر BAMO-THF به این صورت می‌باشد که با افزایش کاتالیست بور تری فلوراید اتری به محیط واکنش، الکل دو عاملی ۱ و ۴

^{13}C NMR (CDCl_3); δ 45.8 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{CH}_2\text{O})$), 46.8 (CH_2Cl), 76.3 (OCH_2) ppm.

۲-۳- سنتز BAMO

در یک بالن سه دهانه ۲۰ گرم (۰/۳۱ مول) سدیم آزید به ۷۰ میلی لیتر حلال دی متیل فرمامید افزوده شد. سپس مقدار ۲۲/۱۷ گرم (۰/۱۴ مول) BCMO نیز به ظرف واکنش اضافه گردید. در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد محتویات ظرف واکنش بمدت ۱۵ ساعت همزده شد. پس از خنک شدن ظرف واکنش، رسوب سدیم کلراید توسط فیلتر جدا گردید. محصول واکنش های احتمالی، محصول واکنش توسط تقطیر در فشار کاهش یافته از حلال جدا شد. برای حذف ناخالصی حاصل از یک ستون آلومینا عبور داده شد. پس از آن حلال دی کلرومتان توسط تقطیر ساده از محصول جدا گردید. راندمان این مرحله بر حسب BCMO مصرفی برابر ۷۵٪ محاسبه شد. محصول^۱ BAMO بدست آمده در این مرحله از فرآیند نیز با استفاده از آنالیزهای ^{13}C -NMR و ^1H -NMR تعیین مشخصات گردید.

^1H NMR (CDCl_3); δ 3.86 (s, 4H, CH_2N_3), 4.51 (s, 4H, OCH_2) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3); δ 45.5 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{N}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})$), 53.3 (CH_2N_3), 76.8 (OCH_2) ppm.

۲-۴- سنتز کوپلیمر BAMO-THF

مقدار ۵/۴۱ گرم (۰/۰۷۵ مول) THF به داخل بالن افزوده و دمای ظرف در دمای محیط ثابت گردید. سپس مقدار ۱/۱۵ گرم (۰/۰۱۲۵ مول) و ۱ و ۴ بوتان دی ال و مقدار ۳/۵۹ گرم (۰/۰۲۵ مول) کاتالیست بور تری فلئوئوراید اتری به محتویات بالن افزوده شد. پس از انجام مراحل فوق بالن در داخل مخلوط یخ و نمک قرار داده شد. دمای بالن در زیر صفر درجه سانتیگراد ثابت باقی ماند. پس از آن مخلوط در حال اختلاط به مدت ۶۰ دقیقه در دمای زیر صفر درجه سانتیگراد توسط همزن مغناطیسی همزده شد. سپس مقدار ۲۹/۴۲ گرم (۰/۱۷۵ مول) از مونومر BAMO به مخلوط اضافه شد. پس از گذشت ۲۴ ساعت با افزودن ۷۵ میلی لیتر متیلن کلراید و همچنین ۵۰ میلی لیتر محلول اشباع سدیم کلرید واکنش پلیمریزاسیون متوقف گردید. با اضافه کردن محلول بی کربنات سدیم، بور تری فلئوئوراید اتری خنثی شده و وارد فاز

بود. پس از اتمام واکنش به محتویات ظرف واکنش مقدار ۱۰۰ سانتیمتر مکعب آب مقطر افزوده شده و توسط حلال دی اتیل اتر محصولات واکنش استخراج گردید. محصولات واکنش شامل استخلاف های منو، دی و تری کلراید بودند. توسط روش تقطیر جزء به جزء در فشار کاهش یافته محصول اصلی واکنش، پنتا اریتریتول تری کلراید از دو محصول جانبی دیگر جدا گردید. برش بدست آمده در دمای ۱۲۷ تا ۱۲۹ درجه سانتیگراد در فشار حدود ۱۱ میلی متر جیوه محصول مورد نظر می باشد. راندمان واکنش بر حسب پنتا اریتریتول تقریباً برابر ۵۵٪ بود.

اندازه گیری عنصری C:H:Cl نشان دهنده نسبت 30.1:5.8:56.5 بود که با فرمول شیمیائی $\text{C}_5\text{H}_9\text{OCl}_3$ مطابقت دارد. همچنین نقطه ذوب بدست آمده برای محصول برابر 66°C بود که تقریباً مطابق مقدار گزارش شده در مرجع شماره [۸] می باشد. نتایج آنالیزهای ^1H -NMR و ^{13}C -NMR پنتا اریتریتول تری کلراید به صورت زیر بود:

^1H NMR (CDCl_3); δ 4.21 (s, 1H, OH), 3.82 (s, 2H, CH_2OH), 3.75 (s, 6H, CH_2Cl) ppm

^{13}C NMR (CDCl_3); δ 44.2 (CH_2Cl), 47.0 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{Cl})_3$), 63.7 (CH_2OH) ppm

۲-۲- سنتز BCMO

مقدار ۴۴ گرم پنتا اریتریتول تری کلراید به درون بالن سه دهانه به حجم ۲۵۰ سانتیمتر مکعب منتقل شد. حدود ۳۰ گرم پتاسیم هیدروکسید در اتیل الکل حل شده و به محتویات بالن افزوده گردید و بتدریج دمای بالن تا نقطه جوش مخلوط افزایش یافت. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای جوش توسط همزن مغناطیسی همزده شد.

پس از گذشت این زمان، ابتدا پتاسیم کلرید حاصل از واکنش بوسیله قیف بوخنر جدا شد و سپس اتانول نیز با انجام تقطیر ساده جدا گردید. پس از آن محصول واکنش با استفاده از تقطیر در فشار کاهش یافته از مواد باقی مانده جدا شد. نقطه جوش BCMO در فشار ۱۱ میلی متر جیوه تقریباً برابر 80°C می باشد [۸]. راندمان این واکنش بر پایه مصرف پنتا اریتریتول تری کلراید ۷۰٪ محاسبه شد. نتایج آنالیزهای ^1H NMR و ^{13}C NMR بر روی محصول BCMO بصورت زیر بود:

^1H NMR (CDCl_3); δ 4.18 (s, 4H, CH_2Cl), 4.65 (s, 4H, OCH_2) ppm.

در این تحقیق کوپلیمر BAMO-THF با نسبت‌های مختلف از مونومرها تولید شد. برای اندازه‌گیری میزان ورود مونومر BAMO در ساختار زنجیر پلیمری از تکنیک CHN استفاده گردید. نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، در تمامی نسبت‌های کسر مولی هر دو مونومر، میزان ورود مونومر THF در زنجیر پلیمری کمتر است. با توجه به واکنش پذیری کمتر این مونومر نسبت به مونومر BAMO این نتایج دور از انتظار نیست. همچنین در مدت زمان برابر پلیمریزاسیون تغییر نسبت کسر مولی مونومرها بر متوسط جرم مولکولی کوپلیمر تاثیر معنی داری نشان نمی‌دهد، اما با افزایش میزان کسر مولی مونومر THF در زنجیر پلیمری، میزان بلورینگی پلیمر و دمای ذوب کاهش می‌یابد. چنانکه کوپلیمر BAMO-THF با کسر مولی ۰/۴۸/مونومر THF دمای ذوب بسیار کمتری (تقریباً صفر درجه سانتی‌گراد) نسبت به دمای ذوب پلیمر BAMO (۸۰°C) دارد [۱۲ و ۱۴].

در شکل (۱) طیف GPC مربوط به کوپلیمر BAMO-THF در حلال DMF با زمان پلیمریزاسیون ۲۴ ساعت مشاهده می‌گردد. جرم متوسط وزنی پلیمر بطور تقریباً ۴۹۴۸ g/mol و جرم متوسط عددی آن ۴۰۹۹ g/mol است. طیف GPC نشان دهنده چندگانگی توزیع جرم مولکولی پائین پلیمر است.

آبی گردید. با انجام تقطیر تحت خلاء حلال (متیلن کلراید) و بقیه مواد از کوپلیمر BAMO/THF جداسازی شدند. نتایج آنالیزهای $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ بر روی پلیمر تولید شده THF-BAMO به صورت زیر بود:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3); δ 1.73 (m, 8H, THF), 3.46 (s, 4H, CH_2N_3), 3.88 (s, 4H, OCH_2) ppm.

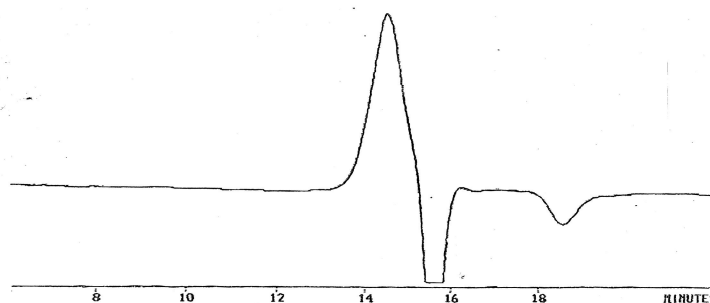
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3); δ 44.9 (CH_2 , THF), 51.8 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{N}_3)_2(\text{CH}_2\text{O})$), 54.2 (CH_2N_3), 71.1 (OCH_2) ppm.

۳- نتایج و بحث

همانطور که در بخش تجربی ذکر گردید راندمان تولید مواد واسطه در مراحل اول تا سوم بترتیب ۵۵، ۷۰ و ۷۵ درصد بود که در مقایسه با نتایج حاصل از تحقیقات قبلی [۱۴]، نتیجه گرفته می‌شود که این مراحل با موفقیت و با راندمان قابل قبولی انجام شده است. در فرآیند سنتز مواد واسطه، مهم‌ترین و بعبارت دیگر سخت‌ترین مرحله، جداسازی محصول اصلی از محصولات جانبی می‌باشد. زیرا محصولات دارای نقاط جوش بالا و نزدیک به هم هستند و برای جداسازی آنها نیاز است تقطیر در فشار پایین انجام شود. اجرای تقطیر در فشار پایین مشکلات زیادی را به همراه داشت.

جدول ۱- نتایج بدست آمده در کسر مولی مختلف از مونومرها.

شماره آزمایش	کسر مولی مونومرهای BAMO:THF در محیط واکنش	کسر مولی مونومرهای BAMO:THF در زنجیر پلیمری	جرم مولکولی متوسط g/mol
۱	۰/۸ : ۰/۲	۰/۸۹ : ۰/۱۱	۵۲۳۰
۲	۰/۷ : ۰/۳	۰/۸ : ۰/۲	۴۹۴۸
۳	۰/۵ : ۰/۵	۰/۶۸ : ۰/۳۲	۵۱۴۵
۴	۰/۳ : ۰/۷	۰/۵۲ : ۰/۴۸	۴۸۷۶



شکل ۱- طیف GPC مربوط به کوپلیمر BAMO-THF در حلال DMF زمان پلیمریزاسیون ۲۴ ساعت.

۴- نتیجه گیری

نتایج نشان داد که مونومر BAMO با موفقیت و با راندمان مناسبی از ماده اولیه پنتا اریتریتول تهیه می‌گردد. همچنین کوپلیمر BAMO-THF با استفاده از مونومرهای BAMO و THF و به روش پلیمریزاسیون کاتیونی با جرم مولکولی متوسط و چندگانگی توزیع جرم مولکولی مناسب تولید شد. مونومرهای BAMO و THF بر اساس میزان واکنش پذیری وارد واکنش پلیمریزاسیون می‌شوند. نتایج حاکی از فعالیت بالاتر مونومر BAMO نسبت به مونومر THF می‌باشد. تغییر نسبت کسر مولی مونومرها تاثیر معینی بر جرم مولکولی کوپلیمر در زمان ثابت ندارد، اما با افزایش کسر مولی مونومر THF در زنجیر پلیمری، میزان بلورینگی پلیمر و دمای ذوب آن کاهش می‌یابد. کاهش دمای ذوب و انتقال شیشه‌ای یکی از شرایط اساسی فرایند پذیری این پلیمر در پیشراندهای جامد را فراهم می‌آورد.

مراجع

- [6]. Miyazaki, T. "Energetics of BAMO.", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 1992, 17, 5-9.
- [7]. Sanderson, A. "Method for the Synthesis of Energetic Thermoplastic Elastomers in Non-Haogenated Solvent.", *WO Patent* 00/34353, 2000.
- [8]. Koton, M. M.; Glukhov, N. A.; Baburina, A. N.; Shcherbakova, L. M. "Synthesis and Polymerization of 3,3-Bis(Chloromethyl) Oxacyclobutane.", *Journal of Applied Chemistry* 1960, 33, 182-185.
- [9]. Legotski, M. "Synthesis and Polymerization of 3,3-Bis(Chloromethyl) Oxacyclobutane.", *Zhurnal prikladnoi khimi* 1961, 34, 640-644.
- [10]. Prakash, A. "Cyclization of Pentaerythritol Trichloride Monoacetate & Pentaerythritol Dichloride diacetate.", *Indian J. Chem.* 1967, 5, 172-179.
- [11]. Prakash, A. "Studies on the Polymerization of 3,3-Bis-(Chloromethyl)-Oxacyclobutane with Anhydrous Aluminium Chloride.", *Makromolekular Chemie and Physics* 1967, 108, 67-72.
- [12]. Manser, G. E.; Calif, C. "Energetic Copolymers and Method of Making Same.", *US Patent* 4,483,978, 1984.
- [13]. Wardle, R. B.; Hinshaw, J. C. "Cationic Polymerization of Cyclic Ethers.", *US Patent* 4,988,797, 1991.
- [14]. Nair, J. K.; Satpute, R. S.; Polke, B. G.; Mukundan, T.; Asthana, S. N.; Singh, H. "Synthesis and Characterizations of Bis-azido Methyl Oxetane and its Polymer and Copolymer with Tetrahydrofuran.", *Defense Science Journal* 2002, 52, 147-156.
- [15]. Miyazaki, T. "Energetics of BAMO.", *Propellant, Explosives, Pyrotechnics* 1992, 17, 5-9.
- [16]. Farthing, A. C.; Reynolds, R. J. "Synthesis and Properties of a New Polyether; poly-3,3-Bis(Chloromethyl)-1-Oxabutane"; *Journal of Polymer Science* 1954, 7, 503-507.
- [1]. Qu, Y.; Chen B. "Development of Energetic Additives for Propellant in China"; *Journal of Propulsion and Power* 1995, 11, 833-847.
- [2]. Provatas, A. "Energetic Polymers and Plasticizers for Explosive Formulations A Review of Recent Advances", *Defense Science and Technology organization*, 2000, 37, 1-44.
- [3]. Olgun, U.; Kalyon, D. M. "Use of Molecular Dynamics to Investigate Polymer Melt-metal Wall Interactions"; *Polymer*, 2005, 46, 9423-9433.
- [4]. Lee, Y.; Litzinger, T. A. "Thermal Decomposition of RDX/BAMO Pseudo-Propellants"; *Combustion and Flame* 1999, 117, 795-809.
- [5]. Lee, Y.; Litzinger, T. A. "Thermal Decomposition of BMO/AMMO with and without TiO₂."; *Thermochimica Acta* 2002, 384, 121-135.